

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-027347

(43)Date of publication of application : 30.01.1996

(51)Int.Cl. C08L 33/06
C08F 30/08
C08L 43/04

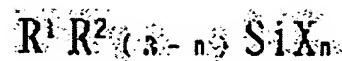
(21)Application number : 06-164044 (71)Applicant : NISSHIN CHEM IND CO LTD
(22)Date of filing : 15.07.1994 (72)Inventor : OHATA HIROYUKI
SAGA HIROSHI

(54) ALKOXYSILYL-CONTAINING ACRYLIC EMULSION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an acrylic emulsion improved in long-term storage stability, durability, weathering resistance, etc., by emulsion-polymerizing a specified core-forming monomer component with a shell-forming monomer component in the presence of a reactive surfactant.

CONSTITUTION: A mixture (A) containing 50-99wt.% alkyl (meth)acrylate with a 1-18C alkyl group, 1-20wt.% organosilicon compound represented by the formula (wherein R1 is a monovalent organic group having a polymerizable double bond; R2 is a 1-4C alkyl; X is a 1-4C alkoxy; and (n) is 2 or 3) and 0-30wt.% comonomers is polymerized in water at 10-90° C and at a pH of 6.5-7.5 to obtain a core polymer emulsion. A mixture (B) comprising 70-100wt.% alkyl (meth)acrylate with a 1-18C alkyl group and 0-30wt.% comonomers is added to the above emulsion in amounts to give component (A)/component (B) weight ratio of 50/50 to 90/10, and the resulting mixture is emulsion-polymerized in the presence of a reactive surfactant.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.04.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 07.04.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-27347

(43) 公開日 平成8年(1996)1月30日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 33/06	L J A			
C 0 8 F 30/08	M N U			
C 0 8 L 43/04	L K A			

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平6-164044	(71) 出願人	000226666 日信化学工業株式会社 福井県武生市北府2丁目17番33号
(22) 出願日	平成6年(1994)7月15日	(72) 発明者	大島 宏之 福井県武生市北府2丁目17番33号 日信化学工業株式会社内
		(72) 発明者	嵯峨 博 福井県武生市北府2丁目17番33号 日信化学工業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 山本 亮一 (外1名)

(54) 【発明の名称】 アルコキシシリル基含有アクリル系エマルジョン

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 長期貯蔵安定性と造膜性が良好で、塗料等のベースエマルジョンとして有用なアルコキシシリル基含有アクリル系エマルジョンを提供する。

【構成】 コア部には (a) (メタ) アクリル酸アルキルエステル、(b) アルコキシシリル基含有有機けい素化合物ならびに (c) 上記 (a) 及び (b) と共重合可能な単量体からなる単量体成分(I) を、シェル部には (A) (メタ) アクリル酸アルキルエステル及び (B) 上記 (A) と共重合可能な単量体からなる単量体成分(II) を、その比率が (I)/(II)=50/50~90/10 (重量比) になるように用い、反応性界面活性剤を使用して乳化重合してなるコア・シェル型アルコキシシリル基含有アクリル系エマルジョン。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 エマルジョン粒子の芯（コア）と外殻

（シェル）とで組成の異なるコア・シェル型エマルジョンであって、そのコア部には

- (a) 炭素数 1～18個のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル 50～99重量%
- (b) 式 $R^1 R^2_{(3-n)} SiX_n$ （式中、 R^1 は重合性二重結合を有する 1 価有機基、 R^2 は炭素数 1～4 のアルキル基、 X は炭素数 1～4 のアルコキシ基、 n は 2 又は 3）で示される有機けい素化合物 1～20重量%
- (c) 上記 (a) 及び (b) と共重合可能な単量体 0～30重量%
- 〔ただし、(a)、(b) 及び (c) の合計は 100重量%〕

からなる単量体成分 (I) を、シェル部には

10

- (A) 炭素数 1～18個のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル 70～100 重量%
- (B) 上記 (A) と共重合可能な単量体 0～30重量%
- 〔ただし、(A) 及び (B) の合計は 100重量%〕

からなる単量体成分 (II) を、その比率が (I) / (I + II) = 50/50～90/10 (重量比) になるように用い、反応性界面活性剤を使用して乳化重合してなるコア・シェル型アルコキシシリル基含有アクリル系エマルジョン。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、加水分解性のアルコキシシリル基を有するアクリル系エマルジョンであって、長期の貯蔵安定性が良好で、かつエマルジョンから形成される皮膜の耐久性、耐候性等が優れ、塗料用、シーラント用などのベースエマルジョンとして有用とされるアクリル系エマルジョンに関するものである。

【0002】

【従来の技術】塗料用等のコーティング剤には耐水性、耐酸性、耐アルカリ性、耐湿性をはじめ耐久性や耐候性が求められており、その対応策のひとつとして溶液型の加水分解性シリル基含有室温硬化性ポリマーを用いることがよく知られている。このポリマーとしては、特公昭 63-60046号公報に例示されている、1 分子中に少なくとも 2 個の加水分解性基を有するシリル基を導入した数平均分子量 300～30,000 の溶液重合によるポリマーなどがあげられる。しかし近年、低公害、省資源、安全衛生の面から、これらのコーティング剤にも水系であるエマルジョンタイプが求められているが、加水分解性シリル基が水系において加水分解及び縮合しやすく、貯蔵安定性の良いエマルジョンタイプの製造が困難であった。

【0003】特開平 5-25354号公報には、貯蔵安定性向上のため加水分解性シリル基とアミンイミド基を各々 1 分子中に少なくとも 1 個有する樹脂を含有する反応型樹脂エマルジョンが提案されているが、その製造には、有機溶媒中で溶液重合したのち溶液をトッピングして残った樹脂を乳化する方法、または溶液のままで水を加えて

乳化したあとトッピングする方法がとられており、工程が複雑で経済的不利はまぬがれない。さらに貯蔵中の加水分解性シリル基の縮合反応の防止が十分できず、長期間保存した場合にエマルジョンのゲル化は見られないものの、エマルジョン粒子内の加水分解性シリル基の縮合による粒子内架橋が進み、エマルジョンの造膜性が悪くなり、室温下で良好な皮膜を形成するのが難しくなるといった問題点があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】前記のような状況から、本発明は、アルコキシシリル基による粒子内架橋を著しく減少させることにより長期貯蔵安定性と造膜性が良好で、かつ形成される皮膜の耐久性に優れたアルコキシシリル基含有アクリル系エマルジョンを提供しようとしてなされたものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記の課題を解決するため鋭意検討の結果、エマルジョン粒子の芯（コア）部を形成するポリマーの原料単量体中にアルコキシシリル基を含有する単量体を添加し、外殻（シェル）部を形成するポリマーの原料単量体中にはアルコキシシリル基を含有する単量体を添加しないで、反応性界面活性剤を用いて乳化重合した、特定のコア・シェル型アルコキシシリル基含有アクリル系エマルジョンが課題解決の可能性をもつことを見出し、さらにコアとシェルの各部分の単量体及び反応性界面活性剤の種類、量について試験を行い本発明に至った。

【0006】本発明は前記の課題を解決したものであり、本発明は、エマルジョン粒子の芯（コア）と外殻（シェル）とで組成の異なるコア・シェル型エマルジョンであって、そのコア部には

- (a) 炭素数 1～18個のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル 50～99重量%
- (b) 式 $R^1 R^2_{(3-n)} SiX_n$ （式中、 R^1 は重合性二重結合を有する 1 価有機基、 R^2 は炭素数 1～4 のアルキル基、 X は炭素数 1～4 のアルコキシ基、 n は

3

4

2又は3)で示される有機けい素化合物	1~20重量%
(c)上記(a)及び(b)と共重合可能な単量体	0~30重量%
[ただし、(a)、(b)及び(c)の合計は 100重量%]	

からなる単量体成分(I)を、シェル部には

(A)炭素数1~18個のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル	70~100重量%
(B)上記(A)と共重合可能な単量体	0~30重量%
[ただし、(A)及び(B)の合計は 100重量%]	

からなる単量体成分(II)を、その比率が(I)/(I+II)=50/50~90/10(重量比)になるように用い、反応性界面活性剤を使用して乳化重合してなるコア・シェル型アルコキシシリル基含有アクリル系エマルジョン、を要旨とするものである。以下に本発明についてさらに詳しく説明する。

【0007】本発明における(a)及び(A)成分である(メタ)アクリル酸アルキルエステルはアクリル系ポリマーの骨格を形成するための主成分単量体であり、炭素数1~18個の直鎖状もしくは分枝状アルキル基をもつアルコール又は環状アルキル基をもつアルコールとアクリル酸又はメタクリル酸とのエステル化合物である。この単量体としては例えば、アクリル酸又はメタクリル酸のメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、オクチル、2-エチルヘキシル、ラウリル、ステアリル又はシクロヘキシルエステルなどをあげることができ、これらの群から選ばれる1種又は2種以上の混合物を使用することができる。

【0008】(b)成分の式 $R^1R^2_{(3-n)}SiX_n$ (式中の R^1 、 R^2 、 X 、 n は前記に同じ)で示される有機けい素化合物は、アルコキシシリル基をアクリル系ポリマーへ側鎖として導入するための単量体である。この単量体としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シラン、ビニルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリブトキシシランなどが例示される。これらの単量体の1種又は2種以上の混合物が、コア部を重合する際(b)成分として単量体成分(I)全量の1~20重量%用いられる。1重量%未満では形成された皮膚の架橋密度が低く耐水性等の耐久性及び耐候性が不十分であるし、また20重量%を超えると架橋密度が高すぎ、形成された皮膚がもろくなり、さらにはエマルジョンの貯蔵安定性も損なわれる。

【0009】(c)成分は(a)及び(b)成分と共重合可能な重合性単量体であり、(B)成分は(A)成分

と共重合可能な重合性単量体である。これらの単量体は必要に応じてエマルジョンの機械的安定性、形成された皮膚の耐水性、光沢、その他の機能性付与に用いられるが、本発明の目的を損わないため、(c)成分は単量体成分(I)全量の30重量%以下の使用量とし、(B)成分は単量体成分(II)全量の30重量%以下の使用量とする。

【0010】このような(c)成分又は(B)成分の単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸等のカルボキシル基又はその無水物含有単量体、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等のヒドロキシル基含有単量体、(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、ダイアセトン(メタ)アクリルアミド等のアミド基含有単量体、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のアミノ基含有単量体、メトキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート等のアルコキシル基含有単量体、グリシジル(メタ)アクリレート、グリシジリアルルエーテル等のグリシジル基含有単量体、ジビニルベンゼン、アリル(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート等の1分子中にラジカル重合性不飽和基を2個以上有する単量体、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル単量体、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル単量体、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル単量体、塩化ビニル、臭化ビニル等のハロゲン化ビニル単量体などが例示され、これらの中から1種又は2種以上の混合物が用いられる。

【0011】また、本発明のエマルジョンから形成される皮膚の耐水性等の耐久性を著しく向上させ、熔融重合品に近い性能を得るためには、界面活性剤(乳化剤)として反応性界面活性剤を使用するとよいことが分った。この反応性界面活性剤の例としては、

【0012】

【化1】

- 5
- 1)
$$\begin{array}{c} \text{R}^1 \quad \text{R}^2 \\ | \quad | \\ \text{CH}_2 = \text{CCOOCH}_2\text{CCH}_2\text{SO}_3\text{M} \\ | \\ \text{OOCR}^3 \end{array}$$
 $\text{R}^1, \text{R}^2: \text{H}, \text{CH}_3,$
 $\text{R}^3: \text{C}_{7-21}$ のアルキル, アルケニル基,
 $\text{M}: \text{アルカリ金属}, \text{アンモニウム基}$
 (特開昭54-144317号公報参照)、
- 2)
$$\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCC}=\text{CH}_2 \\ | \\ \text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{M} \end{array}$$
 $\text{R}: \text{H}, \text{CH}_3,$
 $\text{M}: \text{アルカリ金属}, \text{アンモニウム基}, \text{アミン}$
 (特開昭55-115419号公報参照)、
- 3)
$$\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{CH}_2 = \text{CCOO}(\text{AO})_n\text{SO}_3\text{M} \end{array}$$
 $\text{R}: \text{H}, \text{CH}_3, \text{A}: \text{アルキル基}, n: 2 \text{以上の整数},$
 $\text{M}: 1 \text{価}, 2 \text{価の陽イオン}$
 (特開昭62-34947号公報参照)、
- 4)
$$\begin{array}{c} \text{R}^1 \\ | \\ \text{CH}_2 = \text{CCH}_2(\text{AO})_n\text{OOCCHSO}_3\text{M} \\ | \\ \text{R}^2\text{OOCCH}_2 \end{array}$$
 $\text{R}^1: \text{H}, \text{CH}_3,$
 $\text{R}^2: \text{非置換炭化水素基等},$
 $\text{A}: \text{C}_{2-4}$ のアルキル基, 置換アルキル基,
 $n: 0, \text{正数}$
 (特公昭49-46291号公報参照)、
- 5)
$$\begin{array}{c} \text{R}^1 \quad \text{OH} \\ | \quad | \\ \text{CH}_2 = \text{CCH}_2\text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{OOCCHSO}_3\text{M} \\ | \\ \text{R}^2(\text{AO})_n\text{OOCCH}_2 \end{array}$$
 $\text{R}^1: \text{H}, \text{CH}_3, \text{R}^2: \text{非置換炭化水素基等},$
 $\text{A}: \text{C}_{2-4}$ のアルキル基, $n: 0 \sim 100,$
 $\text{M}: 1 \text{価}, 2 \text{価の陽イオン}$
 (特開昭58-203960号公報参照)、
- 20
- 【化2】
- 6)
$$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CHCH}_3 \\ | \\ \text{R}^1 \quad \text{O}-(\text{AO})_n\text{SO}_3\text{M} \\ | \\ \text{R}^2 \quad \text{R}^3 \end{array}$$
 $\text{R}^1: \text{C}_{6-18}$ のアルキル基等, $\text{R}^2: \text{H}, \text{C}_{6-18}$ のアルキル基等,
 $\text{R}^3: \text{H}, \text{フエニル基}, \text{A}: \text{C}_{2-4}$ のアルキル基, 置換アルキル基, $\text{M}: \text{アルカリ金属等}, n: 1 \sim 200,$
 (特開平4-53802号公報参照)、
- 7)
$$\begin{array}{c} \text{R}^1 \\ | \\ \text{CH}_2 = \text{CCH}_2\text{OCH}_2 \\ | \\ \text{CHO}(\text{AO})_L\text{SO}_3\text{M} \\ | \\ \text{CH}_2\text{O}(\text{AO})_m\text{R}^2 \end{array}$$
 $\text{R}^1: \text{H}, \text{CH}_3, \text{R}^2: \text{C}_{8-24}$ の炭化水素基等,
 $\text{A}: \text{C}_{2-4}$ のアルキル基,
 $\text{M}: \text{H}, \text{アルカリ金属}, \text{アルカリ土類金属等},$
 $L: 0 \sim 20,$
 $m: 0 \sim 50,$
 (特開昭62-104802号公報参照)、
- 8)
$$\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{CHCOOCH}_2\text{CHCH}_2\text{SO}_3\text{M} \\ || \\ \text{CHCOOR} \end{array}$$
 $\text{R}: \text{C}_{8-22}$ の炭化水素基,
 $\text{M}: \text{アルカリ金属}, \text{アンモニウム基}$
 (特開昭49-40388号公報参照)、
- 9)
$$\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2 = \text{CCOOCH}_2\text{CHCH}_2\text{SO}_3\text{M} \\ | \\ \text{CH}_2\text{COOR} \end{array}$$
 $\text{R}: \text{C}_{8-22}$ の炭化水素基,
 $\text{M}: \text{アルカリ金属}, \text{アンモニウム基}$
 (特開昭49-40388号公報参照)、
- 10)
$$\begin{array}{c} \text{CHCOO}(\text{AO})_m\text{R} \\ || \\ \text{CHCOOM} \end{array}$$
 $\text{R}: \text{アルキル}, \text{アルキルフェニル}, \text{A}: \text{エチル}, \text{M}: \text{アンモニウム}, \text{アミン},$
 $\text{アルカリ金属}, m: 9, 12, 14, 28 \text{ (実施例)},$
 (特開昭52-134658号公報参照)

等のアニオン性反応性界面活性剤、及び

【0013】

【化3】

- 7
- 11) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{COO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OR}^2$
 $\text{R}^1: \text{H}, \text{CH}_3, \text{R}^2: \text{H}, \text{CH}_3, -\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_m-\text{H},$
 $n: 4 \sim 30,$
 (特開昭53-126093 号公報参照)、
- 12) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_y(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_z\text{R}^2$
 $\text{R}^1, \text{R}^2: \text{H}, \text{CH}_3, x: 0 \sim 100,$
 $y: 0 \sim 100, z: 0 \sim 100,$
 $1 \leq x+y+z \leq 100,$
 (特開昭56-28208号公報参照)、
- 13) R^1
 $\text{CH}=\text{CHCH}_3$
 R^2
 $\text{O}-(\text{AO})_n\text{H}$
 R^3
 $\text{R}^1: \text{C}_{6-18}$ のアルキル基等、 $\text{R}^2: \text{H}, \text{C}_{6-18}$ のアルキル基等、
 $\text{R}^3: \text{H},$ フェニル基、 $\text{A}: \text{C}_{2-4}$ のアルキレン基、置換アルキレン基、 $n: 1 \sim 200,$
 (特開平4-50204 号公報参照)、
- 14) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{CH}_2\text{OCH}_2$
 $\text{CHO}(\text{AO})_L\text{H}$
 $\text{CH}_2\text{O}(\text{AO})_m\text{R}^2$
 $\text{R}^1: \text{H}, \text{CH}_3,$
 $\text{R}^2: \text{C}_{2-4}$ の炭化水素基、 A の基、
 $\text{A}: \text{C}_{2-4}$ のアルキレン基、
 $L: 0 \sim 100, m: 0 \sim 50,$
 (特開昭62-104802 号公報参照)、
- 15) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{COO}(\text{A}^1\text{O})_m\text{R}^2$
 $(\text{CH}_2)_L\text{COO}(\text{A}^2\text{O})_n\text{R}^2$
 $\text{R}^1, \text{R}^2: \text{H}, \text{C}_{1-20}$ の炭化水素基、 A の基、
 $\text{A}^1, \text{A}^2: \text{C}_{2-4}$ のアルキレン基、置換アルキレン基、
 $L: 1, 2, m, n: 0, \text{正数}, m+n \geq 3,$
 R^1, R^2 がいずれも H の場合 $m, n \geq 1,$
 (特開昭50-98484号公報参照)

等の非イオン性反応性界面活性剤、あるいは第4級アンモニウム塩や第3級アミン塩と重合性基を含むカチオン性反応性界面活性剤などが挙げられる。

【0015】この反応性界面活性剤は1種のみ用いても2種以上を併用してもよいが、その量が少なすぎると製造したエマルジョンに凝塊物が多く発生するようになるし、得られる皮膜も良好な物性を示さないようになる。また、多すぎる場合にもポリマーの粒径が細かくなってエマルジョンの粘度が上がりすぎるし、皮膜の耐水性も悪くなってくる。したがって、この反応性界面活性剤の使用量は全単量体の0.5～15重量%が好ましく、特に1～7重量%が好ましい。

【0016】また、本発明の目的を損なわない限りにおいて、この反応性界面活性剤と組み合わせて通常の乳化重合に用いられる非反応性界面活性剤を使用することが可能であり、界面活性剤全量の30重量%以下の範囲で1種又は2種以上を用いることができる場合がある。これらの非反応性界面活性剤としてはアルキル又はアルキルアリル硫酸塩、アルキル又はアルキルアリルスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩等のアニオン性界面活性剤、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキルベンジルアンモニウムクロライド等のカチオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンカルボン酸エステル等のノニオン性界面活性剤などが例示される。

【0017】本発明で使用するラジカル重合開始剤としては過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸

塩、過酸化水素水、 t -ブチルヒドロパーオキシド、アゾビスアミノプロパンの塩酸塩等の水溶性タイプ、ベンゾイルパーオキシド、キュメンヒドロパーオキシド、ジブチルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、クミルパーオキシネオデカノエート、クミルパーオキシオクトエート、アゾビスイソブチロニトリル等の油性タイプなどが例示される。さらに必要に応じて、酸性亜硫酸ナトリウム、ロンガリット、アスコルビン酸等の還元剤を併用したレドックス系も使用することができる。この重合開始剤の使用量は単量体に対して通常は0.1～10重量%とすればよいが、好ましくは0.5～5重量%である。

【0018】本発明のアルコキシシリル基含有コア・シェル型アクリル系エマルジョンを製造するには、まず上記した(a)、(b)及び(c)の各種単量体を混合し、これに界面活性剤、重合開始剤等を加えて水系でコア部を形成するエマルジョンを重合する。この場合一括して仕込み重合する方法、各成分を連続供給しながら重合する方法などの各種の方法を適用できる。コア部重合の際、アルコキシシリル基の加水分解や縮合を抑えるため、pH緩衝剤を使用して、重合中のpHを6.5～7.5におさえるのが好ましい。重合は通常10～90℃の温度で行われる。コア部重合においては反応性界面活性剤がほとんど完全に重合してコア部ポリマーエマルジョンの水相中に実質的に残存していないことが肝要であり、もし残存しておれば次段階のシェル部重合の際、シェル部モノマーによる新粒子が生成する可能性があり本発明の効果を減殺する。次にこの系へさらに重合開始剤と上記した

(A) 及び (B) の各種単量体を加え、重合してシェル部を形成させる。エマルジョン重合の最後には、そのポリマーの望ましくない架橋反応を防ぎ、本発明の目的である貯蔵安定性をさらに良好とするためにも塩基性物質を添加してpH 6～8に調整することが好ましく、これらの物質としてアンモニア、アミン類、アルカノールアミン類、苛性アルカリなどが例示される。

【0019】本発明のエマルジョンを塗料用等を利用した場合、エマルジョン粒子中のポリマー側鎖に導入されたアルコキシシリル基が水分の蒸発により縮合して架橋皮膜を形成するが、必要に応じて縮合反応触媒を添加して架橋による皮膜形成を促進することができる。縮合反応触媒としては、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリ（ジオクチルピロホスフェート）チタネート等の有機チタネート系化合物、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート等の有機アルミニウム系化合物、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレート、ジオクチル酸錫等のカルボン酸型錫化合物、ジブチル錫オキサイド、ジオクチル錫オキサイド等のジアルキル錫化合物、オクチル酸鉛、ナフテン酸コバルト等のカルボン酸金属塩、酸性リン酸エステル、カルボン酸及びその酸無水物、トリエチルアミン、ジブチルアミン-2-ヘキソエート等のアミン及びその塩等が例示される。これらの触媒は、水溶性であればそのまま添加すれば良いが、油溶性のものは水分散体にして添加するのが好ましく、添加量は本発明のエマルジョンに対して0.01～10重量%が好ましい。

【0020】アルコキシシリル基は水によりシラノール基とアルコールとに加水分解し、次にシラノール基同士の脱水縮合又はシラノール基とアルコキシシリル基との脱アルコール縮合によってシロキサン結合が形成されて粒子内ポリマーの架橋、あるいは粒子間ポリマーの架橋、融着、エマルジョンのゲル化が起る。本発明の効果の理由は明確ではないが、シェル部ポリマーがアルコキシシリル基含有コア部ポリマーの表面を被覆しているため、コア部アルコキシシリル基と水との接触を防いでいるためであろうと推定される。

【0021】

【実施例】本発明を実施例及び比較例に基づき具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。なお、例中の部及び%はそれぞれ重量部と重量%を示す。また、得られた各エマルジョンについて、製造直後及び室温で3ヶ月又は6ヶ月貯蔵した後の特性を下記の測定方法で評価した。

a. 最低造膜温度

造膜しうる最低温度を理学工業社製最低造膜温度測定機で測定した。

b. エマルジョンの状態

エマルジョンの粘度変化あるいはゲル化の有無を観察し、下記によって示した。

○：変化の少ないもの、×：変化の大きいもの

c. 耐水性

ガラス板に乾燥膜厚が約25 μ mになるようにエマルジョンを塗布し、23℃×68%RHの条件で7日間養生したものを80℃の温水に60分間浸漬した後の表面状態を観察し、下記によって示した。

○：異常なし、△：やや白化、×：白化、プリスター発生

【0022】実施例1

10 攪拌機、コンデンサー、温度計及び窒素ガス導入口を備えた重合容器に、脱イオン水 1,240部及びpH緩衝剤として炭酸ソーダ0.57部、ホウ酸5.63部を仕込み、攪拌しながら60℃に昇温したのち窒素置換した。これにロンガリット 2.1部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウムの1%水溶液0.15部、硫酸第1鉄の1%水溶液0.05部を添加すると同時に、メタクリル酸メチル 294部、アクリル酸ブチル 378部、スチレン84部、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン84部、 ϵ -ブチルヒドロパーオキシド（純分69%） 2.5部、反応性界面活性剤アクアロンRN-10 [第一工業製薬（株）製、商品名] 16.8部及びアクアロンHS-10 [第一工業製薬（株）製、商品名] 8.4部の混合液 867.7部を 2.5時間かけて均一に添加し、さらに60℃にて1時間反応させてコアエマルジョンを得た。これに同温度にてロンガリット 0.9部を添加し、同時にメタクリル酸メチル 151部、アクリル酸ブチル 173部、スチレン36部、反応性界面活性剤アクアロンRN-10（前出） 7.2部、アクアロンHS-10（前出） 3.6部及び ϵ -ブチルヒドロパーオキシド（純分69%） 1.1部の混合液 371.9部を1時間かけて均一に添加し、さらに60℃にて1時間反応させて重合を終了した。得られたコア-シェル型エマルジョンの固形分濃度は49.7%、pH 7.1であった。重合に使用した反応性界面活性剤は、アクアロンRN-10が先に例示したうちの13)に、アクアロンHS-10が6)にそれぞれ属するものである。上記で得られたエマルジョンの特性は表1に示すとおりであった。

【0023】実施例2

40 攪拌機、コンデンサー、温度計及び窒素ガス導入口を備えた重合容器に、脱イオン水 640部及びpH緩衝剤として炭酸ソーダ0.57部、ホウ酸5.63部を仕込み、攪拌しながら30℃に昇温したのち窒素置換した。これにL-アスコルビン酸 2.4部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウムの1%水溶液0.15部、硫酸第1鉄の1%水溶液 0.5部を添加すると同時に、メタクリル酸メチル 326部、アクリル酸ブチル 442部、スチレン96部、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン48部、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン48部、 ϵ -ブチルヒドロパーオキシド（純分69%） 2.9部、反応性界面活性剤エレミノールJS-2 [三洋化成工業（株）製、商品名] 24.6部、アクアロンRN-20 [第一工業製薬（株）

製、商品名] 19.2部及び脱イオン水 480部の混合物 1,486.7部をホモミキサーで乳化したものの内44.6部を加えてシード重合を行い、引続き残りの 1,442.1部を 2.5時間を要して均一に添加し、さらに30℃にて1時間反応させてコアエマルジョンを得た。これに同温度にてL-アスコルビン酸 0.6部を添加し、同時にメタクリル酸メチル91.2部、アクリル酸ブチル 120部、スチレン24部、アクリル酸 4.8部、t-ブチルヒドロパーオキシド（純分69%） 0.7部、反応性界面活性剤エレミノールJ S-2（前出） 6.2部、アクアロンRN-20（前出） 4.8部及び脱イオン水 120部の混合物 371.7部をホモミキサーで乳化したものを1時間かけて均一に添加し、さらに30℃にて1時間反応させて重合を終了させ、10%アンモニア水で中和した。得られたコアシェル型エマルジョンの固形分濃度は49.4%、pH 7.0であった。重合に使用した反応性界面活性剤は、エレミノールJ S-2が先に例示したうちの4）に、アクアロンRN-20が13）にそれぞれ属するものである。上記で得られたエマルジョンの特性は表1に示すとおりであった。

【0024】比較例1

攪拌機、コンデンサー、温度計及び窒素ガス導入口を備えた重合容器に、脱イオン水 640部を仕込み、攪拌しながら30℃に昇温したのち窒素置換した。これにL-アスコルビン酸3部、硫酸第1鉄の1%水溶液 0.5部を添加すると同時に、メタクリル酸メチル 417.2部、アクリル酸ブチル 562部、スチレン 120部、アクリル酸 4.8部、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン48部、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン48部、t-ブチルヒドロパーオキシド（純分69%） 3.6部、反応性界面活性剤エレミノールJ S-2（前出） 30 0.8部、アクアロンRN-20（前出） 24部及び脱イオン水 600部の混合物 1,858.4部をホモミキサーで乳化したものの内、44.2部を加えてシード重合を行い、引続き残りの 1,795.4部を 3.5時間かけて均一に添加し、さらに30℃にて1時間反応させて重合を終了させ10%アンモニア水で中和した。得られたエマルジョンの固形分濃度は49.0%、pH 7.1であった。上記で得られたエマルジョンの特性は表1に示すとおりであった。

【0025】比較例2

攪拌機、コンデンサー、温度計及び窒素ガス導入口を備えた重合容器に脱イオン水 1,240部を仕込み、攪拌しな

がら60℃に昇温したのち窒素置換した。これにロンガリット3部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウムの1%水溶液0.15部、硫酸第1鉄の1%水溶液0.05部を添加すると同時に、メタクリル酸メチル 445部、アクリル酸ブチル 551部、スチレン 120部、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン84部、t-ブチルヒドロパーオキシド（純分69%） 3.6部、反応性界面活性剤アクアロンRN-10（前出） 24部、アクアロンHS-10（前出） 12部の混合液 1,239.6部を 3.5時間かけて均一に添加し、さらに60℃にて1時間反応させて重合を終了した。得られたエマルジョンの固形分濃度は49.5%、pH 6.1であった。上記で得られたエマルジョンの特性は表1に示すとおりであった。

【0026】比較例3

攪拌機、コンデンサー、温度計及び窒素ガス導入口を備えた重合容器に脱イオン水 1,240部及びpH緩衝剤として炭酸ソーダ0.57部、ホウ酸5.63部を仕込み、攪拌しながら60℃に昇温したのち窒素置換した。これにロンガリット 2.1部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウムの1%水溶液0.15部、硫酸第1鉄の1%水溶液0.05部を添加すると同時に、メタクリル酸メチル 294部、アクリル酸ブチル 378部、スチレン84部、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン84部、t-ブチルヒドロパーオキシド（純分69%） 2.5部、非反応性界面活性剤ノイゲンEA-170【第一工業製薬（株）製、商品名】 16.8部及びエマールO【花王（株）製、商品名】 8.4部の混合液 867.7部を 2.5時間かけて均一に添加し、さらに60℃にて1時間反応させてコアエマルジョンを得た。これに同温度にてロンガリット 0.9部を添加し、同時にメタクリル酸メチル 151部、アクリル酸ブチル 173部、スチレン 36部、非反応性界面活性剤ノイゲンEA-170（前出） 7.2部、エマールO（前出） 3.6部及びt-ブチルヒドロパーオキシド（純分69%） 1.1部の混合液 371.9部を1時間かけて均一に添加し、さらに60℃にて1時間反応させて重合を終了した。得られたコアシェル型エマルジョンの固形分濃度は49.8%、pH 7.0であった。上記で得られたエマルジョンの特性は表1に示すとおりであった。

【0027】

【表1】

評価項目 貯蔵期間 例No.	エマルジョンの貯蔵安定性						皮膜の性能		
	最低造膜温度 (°C)			エマルジョンの状態			耐水性		
	製造直後	3ヶ月後	6ヶ月後	製造直後	3ヶ月後	6ヶ月後	製造直後	3ヶ月後	6ヶ月後
実施例 1	15	17	19	○	○	○	○	○	○
〃 2	9	10	15	○	○	○	○	○	○
比較例 1	21	測定不能	—	○	ゲル化	—	○	測定不能	—
〃 2	16	27	50以上	○	○	○	○	造膜せず測定不能	同左
〃 3	14	16	20	○	○	○	×	×	×

【0028】

【発明の効果】本発明のアルコキシシリル基含有アクリル系エマルジョンはアルコキシシリル基の加水分解や縮

合が大巾に抑えられるため長期の貯蔵安定性が良好であり、実用的に塗料、シーラント等のベースエマルジョンとして有用である。